UEBER

BROM- UND JODMAGNESIUM.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

OTTO LERCH

AUS PRENZLAU.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1883.

Referent: Prof. Dr. O. JACOBSEN.

SEINEN ELTERN

ALS EIN

GERINGES ZEICHEN SEINER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Die Verbindungen des Magnesiums mit Brom und Jod, sowie deren Hydrate und Doppelsalze, sind bisher Gegenstand eingehender Untersuchungen nicht gewesen.

So ist von dem wasserfreien Brommagnesium wenig mehr als dessen Existenz bekannt; das Jodmagnesium ist noch nicht dargestellt. Ueber die Hydrate und Doppelsalze beider Körper finden sich nur vereinzelte Angaben.

Der Verfasser hat sich bestrebt, diese Lücke auszufüllen. Es ist ihm gelungen, das wasserfreie Bromid, auch das Jodid darzustellen, desgleichen die Hydrate und einige Doppelsalze.

Brommagnesium.

Die ältesten Angaben über diesen Körper rühren von Serullas[1]) (1832) her. Er bemerkte nämlich, dass beim Ueberleiten von Bromdampf über ein glühendes Gemenge von Kohle und Magnesia eine geschmolzene Masse entstand, die er für Brommagnesium hielt. Er beobachtete, dass ein Theil dieser Substanz in die Vorlage übergehe, und dass ein anderer Theil im Rohre zurückbleibe. Er beschreibt dieselbe als nicht flüchtig, in der Rothgluth schmelzend und von krystallinischem Gefüge. Denselben Weg der Darstellung beschritt Löwig und fügte den Beobachtungen Serullas' hinzu, dass das Bromid unter Zischen im Wasser sich löst

[1]) Pogg. Ann. **24**, 343. — Journ. chim. méd. **8**, 4.

und durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Brom bezw. Bromwasserstoff zersetzt wird.

Eine die Zusammensetzung des Körpers darthuende Analyse ist bisher nicht ausgeführt worden; dies liegt wohl daran, dass der Körper sich nicht hat isoliren lassen.

Durch das von den beiden vorgenannten Forschern eingeschlagene Verfahren kann jenes Bromid wohl gebildet, aber doch nicht so rein dargestellt werden, dass von seinen Eigenschaften ein klares Bild gewonnen werden kann. Da das Bromid nämlich, wie ja auch das Chlorid, selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht destillirt, überdies in heissem Zustande vom Sauerstoff der Luft leicht verändert wird, so lässt es sich von der Kohle, sowie der überschüssigen Magnesia nicht vollständig trennen.

Der Verfasser hat deshalb diesen Weg zur Darstellung des Körpers planmässig nicht eingeschlagen und hat, um diese Uebelstände auszuschliessen, die directe Darstellung desselben aus den Elementen angestrebt, welcher Methode freilich namhafte Schwierigkeiten entgegenstanden. Das Magnesium äussert nämlich auffälligerweise zum Brom und zu anderen Körpern bei niederer Temperatur ein sehr geringes Vereinigungsbestreben, wodurch der Bildungsprocess unerwartet erschwert wird. Wanklyn und Chapman[1]) bemerkten, dass flüssiges Brom metallisches Magnesium nicht angreift.

Der Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass Brommagnesium direct sich nur dann bildet, wenn auf sehr stark erhitztes Magnesium Brom in Dampfform einwirkt. Um die bei der Ausführung dieses Processes auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden, ist vom Verfasser folgendes Verfahren eingeschlagen worden. An eine an einem Ende zugeschmolzene vertical eingespannte Röhre von sehr schwer schmelzbarem Glase (etwa 10 Mm. Durchmesser, 200 Mm. Länge) bringt man erbsengrosse Stücke von metallischem Magnesium

[1]) Journ. chem. soc. [2] 4, 141. — Jahresber. d. Chem. 1868, S. 189.

und erhitzt vermittelst einer Gebläseflamme den unteren Theil derselben. Bis nahe zur Gluthstelle führt man ein engeres, schwer schmelzbares Rohr, an dessen verlängertem gebogenen Schenkel ein kugelförmiger Behälter zur Aufnahme von Brom angeblasen ist. Ist mit Hilfe der horizontalen Gebläseflamme die Röhre zur starken Rothgluth erwärmt, so wird das Brom vorsichtig zur Verdampfung gebracht; dann tritt beim Schmelzpunkte des Magnesiums die Wirkung des Broms mit ännserster Heftigkeit ein. Die Temperatur erhöht sich zum Weissglühen, und es geht der Vereinigungsprocess unter prachtvoller Flammenerscheinung vor sich. Nur sehr schwer schmelzbare Glasröhren vertragen den hierdurch erzeugten Hitzegrad, und selbst diese werden hierbei einerseits partiell geschmolzen, andererseits durch das Magnesiummetall zum Theil zersetzt.

Die Reaction hat einen so stürmischen Charakter, verläuft bei Zuführung grösserer Brommengen so überaus heftig, dass leicht ein Herausschleudern von geschmolzenem Metall und Bromid stattfinden kann. Nur bei besonderer Sorgfalt verläuft der Process gefahrlos.

Das erzeugte Brommagnesium ist specifisch schwerer als das Metall, letzteres schwimmt bei dem Bildungsprocesse auf ihm und bietet demzufolge stets die freie Metallfläche dem Bromdampfe dar; nur hierdurch ermöglicht sich die Bildung des Körpers aus den Elementen. So erfüllt denn das dargestellte Brommagnesium den unteren Theil der Röhre, und das unverbrauchte Metall findet sich als Kugel auf der Oberfläche abgeschieden.

Das Bromid stellt eine auf dem Bruche blätterig krystallinische, wachsglänzende Masse von weisser Farbe dar und hat seiner äusseren Erscheinung nach Aehnlichkeit mit dem Chlormagnesium. Das Bromid schmilzt indessen erst bei wesentlich höherer Temperatur als das Chlorid zu einer klaren Flüssigkeit, welche durch den Sauerstoff der Luft leicht eine Zersetzung erfährt, indem dabei Brom unter Bildung von Magnesia ausgeschieden wird und das Bromid gelb färbt. Bei Luftabschluss erhitzt, bildet es eine Flüssigkeit, welche hohe Temperaturen, ohne sich zu verflüchtigen, ver-

trägt. An der Luft zerfliesst das Brommagnesium schneller noch, als das Chlorid, und lässt sich in Folge dessen nur unter Luftabschluss, am besten in zugeschmolzenen Glasröhren, aufbewahren. In Wasser löst es sich unter Zischen und starkem Erwärmen völlig zu Hydrat auf, welches bei Einwirkung geringerer Mengen von Wasser sich krystallinisch absondert.

Behufs der Analyse dieses Körpers wurden gewogene Mengen mit Wasser zersetzt und aus der Lösung in bekannter Weise der Bromgehalt als Bromsilber, das Magnesium als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt.

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Procenten.
1,5225	3,0745	85,92
1,6170	3,3580	85,73
1,5460	3,1345	86,27

Substanz.	Phosphors. Magnesia.	Magnesium in Proc.
1,5225	0,9270	13,23
0,9590	0,5970	13,45
1,0520	0,6450	13,25

Im Mittel:

85,97 % Brom
13,31 „ Magnesium

99,28 %

Diese Zahlen führen zu der Formel $MgBr_2$, welche erfordert:

Br	86,96 %
Mg	13,04 „
	100,00

Die Analysen ergeben im Durchschnitt einen Bromgehalt, welcher hinter der Berechnung ein wenig zurückbleibt. Es erklärt sich dieser Umstand daraus, dass das Magnesiummetall bei der sehr hoch sich steigernden Temperatur auf die Bestandtheile des Glases einwirkt und geringe Mengen derselben (namentlich Silicium) mit sich vereinigt.

Auch die von Liebig vorgeschlagene Methode zur Darstellung des wasserfreien Chlorids wurde vom Verfasser zur Darstellung des Bromids versucht. Um den Körper auf diesem Wege zu erhalten, wird in eine concentrirte Lösung

von Brommagnesiumhydrat so viel Bromammonium eingetragen, dass die verwendete Menge grösser, als zur Bildung eines Doppelsalzes nothwendig ist, welches von dem Verfasser aufgefunden und weiter unten beschrieben wurde. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, und das erhaltene Produkt in eine knieförmig gebogene, schwer schmelzbare Glasröhre eingebracht. Die Glasröhre ist der leichten Zersetzlichkeit wegen, welches das Bromid an der Luft zeigt, durchaus wünschenswerth. Der mit dem Doppelsalz gefüllte Schenkel der Röhre wird anfangs vorsichtig erwärmt, um die letzten Reste des Wassers wegzutreiben, und nachdem dieses geschehen, zur starken Rothgluth erhitzt. Das Bromammonium entweicht, und das zurückbleibende Bromid schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, welche schon bei hoher Temperatur krystallinisch erstarrt und bei näherer Untersuchung Eigenschaften und Aussehen des auf directem Wege dargestellten Brommagnesiums zeigt.

Endlich sei hier noch bemerkt, dass durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Chlorid mit Bromammonium in einer schwer schmelzbaren Glasröhre durch Wechselzersetzung gleichfalls das wasserfreie Bromid erhalten werden kann.

Jodmagnesium.

Wasserfreies Jodmagnesium ist bisher unbekannt geblieben. Das Verfahren, durch directe Einwirkung von Jod auf metallisches Magnesium dasselbe zu erzielen, führt nach den Beobachtungen von Phipson[1]) zu keinem Resultate; dieser Forscher bemerkt, dass sich Jod von Magnesium abdestilliren lässt. Dem Verfasser ist es gelungen, das Jodid zu gewinnen, und betrat derselbe den Weg der directen Herstellung aus den Elementen. Dabei setzen sich indessen der Bildung desselben noch erheblichere Schwierigkeiten, als bei der Darstellung des wasserfreien Bromids, entgegen. Dieselben beruhen darin, dass das Jodid durch den Sauerstoff der Luft so leicht zersetzt wird, wie dieses bezüglich des

[1]) Gmelin, Handb. d. anorgan. Chem.

Jodaluminiums von R. Weber betont wurde, dessen Dampf an der Luft brennbar ist.

Der Weg zur Herstellung des Jodids besteht wesentlich darin, dass wiederum stückförmiges Magnesium in eine vertical befestigte, sehr schwer schmelzbare Glasröhre stark erhitzt und dann mit kleinen Portionen von Jod nach und nach beworfen wird. Die Reaction erfolgt erst beim Schmelzen des metallischen Magnesiums, vollzieht sich dann aber mit brillanter Feuererscheinung und unter so heftiger Reaction, dass leicht ein Theil der Verbindung aus dem Rohr herausgeschleudert wird.

Sehr leicht erfolgt die Oxydation des gebildeten Jodmagnesiums, und es ist deswegen nothwendig, das Rohr oben mit einem kleinen Glasstöpsel möglichst dicht zu verschliessen.

Das so gebildete Jodmagnesium sinkt zu Boden und trägt das geschmolzene Metall. Die auf diese Weise stets frei gehaltene Metallfläche ermöglicht den Bildungsprocess. Auch hier findet bei der sehr hoch sich steigernden Temperatur eine Einwirkung des Metalles auf das Glas statt, wobei sehr leicht Silicium reducirt und dem Jodid beigemengt wird.

Das Jodmagnesium ist dem Brom- und Chlormagnesium äusserlich ähnlich, bildet nämlich fettglänzende, blätterige Krystalle, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der des Bromids und Chlorids. In reinem Zustande ist es schneeweiss; allein schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst in zugeschmolzenen Röhren wirkt der Sauerstoff zersetzend ein, so dass das Jod ausgeschieden wird. Im Wasser wird es, wie das Chlorid und Bromid, unter Zischen und Erwärmen zu Hydrat gelöst; in Alkohol, Aether und Holzgeist ist es wie diese Salze löslich.

Zur Analyse des Jodids wurde der oben für das Bromid beschriebene Weg eingeschlagen. Es wurden beide Bestandtheile direct ermittelt, und folgende Zahlenwerthe erhalten:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
1,4340	2,4075	0,5590	90,72	8,42
1,1395	1,9065	0,4630	90,41	8,79
1,4210	2,3750	0,6115	90,32	9,30
0,9695	1,6260	0,4140	90,61	9,23

Im Mittel:

90,51 % Jod
8,93 „ Magnesium

99,44 %

Diese Zahlen führen zu der Formel MgJ_2, welcher folgende Procentzahlen entsprechen:

J	91,36
Mg	8,64
	100,00

Auch für das Jodmagnesium wurde, gleichwie es beim Brommagnesium geschehen, versucht, dasselbe nach der für die Darstellung des wasserfreien Chlorids angewendeten Methode zu erhalten. Dieser Versuch gelang. Es wurde nämlich mit überschüssigem Jodammonium vermischtes Ammoniumdoppelsalz erhitzt, welches von dem Verfasser dargestellt und unten näher beschrieben ist. Dasselbe wurde in eine knieförmig gebogene Glasröhre gebracht. Nachdem durch vorsichtiges Erwärmen das gebundene Krystallwasser entfernt war, wurde die Temperatur bis zur Zersetzung des Doppelsalzes gesteigert. Dann entweicht nach und nach das Ammoniaksalz, und es verbleibt schliesslich das Jodid, welches nun zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die zu einem Produkte erstarrt, welches alle Eigenschaften des auf directem Wege dargestellten Jodids besitzt.

Endlich soll auch hier noch ein Weg der Darstellung des Jodmagnesiums erwähnt werden, welcher bereits für die Gewinnung des Bromids beschrieben ist. Durch Zusammenschmelzen des wasserfreien Chlorids mit Jodammonium ist durch Wechselzersetzung das Jodid von dem Verfasser erhalten worden. Dasselbe bleibt als klare, schnell krystallinisch erstarrende Flüssigkeit in dem erwärmten Schenkel des zur Darstellung verwendeten gebogenen Glasrohres zurück, während Salmiak sich verflüchtigt.

Brommagnesiumhydrat.

Das Vorkommen dieses Körpers in der Natur, sein Vorhandensein in Salzsoolen und im Seewasser ist eine längst bekannte Thatsache. Von verschiedenen Forschern ist die Isolirung dieses Salzes angestrebt, und es finden sich verschiedene Angaben über seine Constitution und Eigenschaften.

Löwig bezeichnet ihn als einen in Wasser leicht löslichen Körper.

Serullas fügt hinzu, dass es schnell an der Luft zerfliesst.

F. Klein[1]) erhielt ihn durch Neutralisation der aus 12,5 Thln. Brom und 1 Thl. Phosphor entstandenen sauren Flüssigkeit durch Magnesia alba.

Rammelsberg[2]), welcher den Körper durch Lösen von Magnesia alba in Bromwasserstoffsäure erhalten hat, giebt folgende Zusammensetzung an: $MgBr_2 + 6aq$.

Balard erwähnt Krystalle, welche an der Luft zerfliessen und in Bromwasserstoffsäure und Magnesia zerfallen.

Der Verfasser hat nun, um diesen Körper darzustellen, flüssiges Brom, pulverförmiges Magnesium und Wasser auf einander einwirken lassen. Die Reaction findet unter heftiger Wärmeentwickelung statt; Wasserstoff und Bromdampf werden ausgestossen, es bildet sich Brommagnesiumhydrat, und zu Boden fällt ein basisches Salz, welches unter dem Mikroskop durchweg krystallinisch sich zeigt. Zugleich ist dieses Salz durch einen hierbei entstehenden weiteren Körper grünlich gelb gefärbt (unterbromigsaure Magnesia).

Es sei an dieser Stelle noch bemerkt, dass das basische Salz durch vorsichtiges Digeriren auf dem Wasserbade von schneeweisser Farbe erhalten werden kann.

Wird zu der erhaltenen Lauge Bromwasserstoffsäure gesetzt, so wird Brom in grösseren Mengen frei. Das Auftreten des Broms erklärt sich aus der gleichzeitigen Bildung von unterbromigsaurer Magnesia, welche durch Bromwasserstoffsäure eine Zersetzung nach Analogie des Chlorkalks

[1]) Ann. Chem. Pharm. **128**, 238.
[2]) Pogg. Ann. **55**, 239.

erfährt. Die Lösung wurde über Schwefelsäure eingedampft, bei welchem Process sich die Flüssigkeit durch frei werdendes Brom dunkelbraun färbt.

Das Brommagnesiumhydrat krystallisirt in schönen, farblosen, vollkommen durchsichtigen, grossen, prismatischen Krystallnadeln, löst sich leicht in Wasser, schmilzt in seinem Krystallwasser und zerfliesst sehr schnell an der Luft.

Analysen des Brommagnesiumhydrats:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Proc.
1,5345	1,9710	54,65
2,1580	2,7785	54,78

Substanz.	Phosphors. Magnesia.	Magnes. in Proc.
1,515	0,616	8,78
1,209	0,479	7,42
1,763	0,606	8,56
2,016	0,709	7,60

Im Mittel:

54,71 %	Brom
8,09 „	Magnesium
37,20 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlen entsprechen der Verbindung: $MgBr_2 + 6H_2O$, welche enthält:

Br	54,6 %
Mg	8,1 „
H_2O	37,3 „
	100,0

Jodmagnesiumhydrat.

Ueber dieses Salz findet sich eine Angabe von Wanklyn u. Chapman[1]); dieselben bemerken, dass weingeistiges, sowie ätherisches Jod Magnesium in der Wärme nur sehr langsam angreift.

Das gewässerte Jodmagnesium krystallisirt schwierig, zerfliesst an der Luft und wird beim Erhitzen unter Verlust von Jodwasserstoffsäure zu Magnesia. Ueber die Zusammensetzung des Körpers enthält die Literatur keine Angaben.

Das Jodmagnesiumhydrat wurde in ähnlicher Weise wie

[1]) Journ. chem. soc. [2] **4**, 141. — Jahresber. d. Chem. **1866**, S. 169.

das Brommagnesiumhydrat dargestellt. Freies Jod wurde zur Einwirkung auf pulverförmiges Magnesium und Wasser gebracht. Bei Gegenwart von wenig Wasser ist die Reaction, gleich wie bei der Darstellung des Brommagnesiumhydrats eine überaus heftige. Die Masse erhitzt sich, Joddampf entweicht, und eine starke Wasserstoffentwickelung findet statt. Durch Hinzufügen von Wasser kann die Heftigkeit der Reaction gemindert werden.

Durch Digeriren auf dem Wasserbade wird dann der Process vollendet. Auch bei dieser Darstellung fällt ein braun gefärbter Körper zu Boden, der wie beim Brommagnesium aus einem Gemische besteht. Das basische Salz ist gefärbt durch den braunen Körper (unterjodigsaure Magnesia).

Die von den am Boden sich absetzenden Salzen filtrirte Lösung zeigt analoge Eigenschaften mit der Lösung des Brommagnesiumhydrats. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure wird Jod frei gemacht.

Die Lauge wurde über Schwefelsäure eingedampft. Dieselbe färbt sich dunkelbraun und überzieht sich, sobald sie die erforderte Consistenz erlangt hat, mit einer Krystallhaut. Die Krystallisation schreitet nun sehr schnell fort. Das Salz krystallisirt in breiten, prismatischen, farblosen Nadeln, verwittert über Schwefelsäure wie Brommagnesiumhydrat und zerfliesst an der Luft.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass aus der Lösung einer gewogenen Quantität das Jod als Jodsilber, das Magnesium als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt wurde.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
2,352	2,580	0,621	59,27	5,70
1,439	1,574	0,389	59,11	5,80
1,956	2,130	0,515	58,84	5,13

Im Mittel:

59,07 % Jod
5,54 „ Magnesium
35,39 „ Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %

Diese Zahlen führen zu der Formel: $MgJ_2 + 8H_2O$, welcher folgende Procente entsprechen:

J	59,77 %
Mg	5,58 „
H_2O	34,65 „
	100,00

Brommagnesium-Bromkalium.

Dieses Salz beschreibt Löwig [1]) als in geraden rhombischen Säulen krystallisirend, von bitterem Geschmack, dem Borax ähnlich, und als leicht löslich im Wasser. Er giebt die Zusammensetzung wie folgt an:

$$2\,(KBr)\,MgBr_2\,6aq.$$

Dieser Körper, dessen einzelne Bestandtheile denen des Karnallit analog sind, in welchem das Brom die Stelle des Chlors vertritt, liess die Vermuthung aufkommen, dass eine zweite Reihe von Salzen existire, welche eine dem Karnallit entsprechende Zusammensetzung zeigt. Die Versuche wurden nach dieser Richtung hin auf das Sorgfältigste ausgeführt.

Eine Lösung wurde von Brommagnesiumhydrat hergestellt, deren Gehalt an Brommagnesium bekannt war. In diese concentrirte Lösung wurde eine bestimmte Quantität Bromkalium eingebracht, welche dem Bromkaliumgehalt in dem von Löwig hergestellten Salze entsprach. Das Bromkalium löste sich in der Lauge langsam auf. Die Lösung wurde hierauf über Schwefelsäure eingedunstet, und es krystallisirte nach einiger Zeit Bromkalium heraus, in welchem nur ein Gehalt von 2 % Brommagnesium nachgewiesen werden konnte. Der Krystallisationsprocess wurde langsam fortgesetzt, und nach kurzer Zeit wurde ein weiteres Salz erhalten, welches Brommagnesium in grösserer Menge enthielt, jedoch einer einfachen atomistischen Zusammensetzung nicht entsprach. Erst nachdem auch dieses entfernt war, krystallisirte ein Körper aus dem Gemische der beiden Salze, welcher die dem Karnallit entsprechende Zusammensetzung zeigte.

[1]) Repert. **29**, 261.

Diese Versuche wurden unter verschiedenen Modalitäten wiederholt, und zeigte es sich hierbei, dass nur bei langsamer Leitung des Processes eine grössere Menge des Körpers erhalten werden konnte. Sobald bei höherer Temperatur krystallisirt wurde, bestand stets der grösste Theil des erhaltenen Produktes aus einem Gemenge von Bromkalium und Brommagnesium, welches stets Bromkalium im Ueberschusse enthielt.

Das Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in Wasser und zeigt den, den Magnesiasalzen eigenthümlichen bitteren Geschmack.

Analysen:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Proc.
2,1265	2,7915	55,85
1,9050	2,4990	55,81
2,0160	2,6175	55,24

Substanz.	Magnesium.	Magnesium in Proc.
1,905	0,495	5,62
2,016	0,525	5,63
1,746	0,165	5,67

Substanz.	Schwefels. Kalium.	Kalium in Proc.
1,746	0,37	9,51
1,920	0,411	9,59
1,891	0,400	9,48

Im Mittel:

55,63 % Brom
5,64 „ Magnesium
9,52 „ Kalium
29,21 „ Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %

Diese Zahlen entsprechen der Verbindung: $KBr + MgBr_2 + 6H_2O$, welche enthält:

Br	58,44 %
Mg	5,83 „
K	9,53 „
H_2O	26,20 „
	100,00 %

Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dass, obgleich das Kalium und das Magnesium mit der berechneten Zu-

sammensetzung des Salzes übereinstimmen, der ermittelte Bromgehalt doch um ca. 2% hinter der berechneten Brommenge zurückbleibt. Der Verfasser glaubte es hier mit einem nicht chlorfreien Brom zu thun zu haben und destillirte deshalb, um diesen Uebelstand zu beseitigen, das für die weitere Darstellung verwendete Brom vorher über Bromkalium. Dieses auf dem angegebenen Wege dargestellte Brom ergab indessen keine günstigen Resultate; vielmehr blieb der fehlende Bromgehalt constant. Um diese eigenartige Erscheinung, welche sich bei den weiter unten beschriebenen Doppelsalzen wiederholte, aufzuklären, wurde Karnallit aus seiner Mutterlauge genommen, vorsichtig abgetrocknet und die Anayse nach der für das Bromsalz verwendeten Methode ausgeführt.

Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

Substanz.	Chlorsilber.	Chlor in Proc.
1,155	1,6955	36,31

Also auch hier zeigte sich ein Verlust von circa 2% Chlor.

Es ist hiernach zweifellos wohl der fehlende Bromgehalt nur auf anhaftende, von den leicht zersetzlichen Salzen schwer zu trennende Mutterlauge zurückzuführen.

Nach einer solchen Correction entsprechen also die gefundenen Zahlen auf das genaueste einem Salz, welches analog dem Karnallit zusammengesetzt ist.

Die oben angeführten Schwierigkeiten der Erzielung von Krystallen, die aus jenem unvermischten Doppelsalze bestehen, die Nothwendigkeit eines Ueberschusses von Brommagnesium in der Lauge, aus der sie sich bilden, sind, wie schon geschildert, für das Bromdoppelsalz vorhanden. Für das Chlordoppelsalz (Karnallit) sind sie durch die Erfahrungen der Grossindustrie (Stassfurt) bestätigt worden. Bei Berücksichtigung dieser Umstände gelang es dem Verfasser, zu jenem, dem Karnallit analogen Doppelsalz zu gelangen, dessen Zusammensetzung von dem von Löwig bereiteten verschieden ist.

Es dürfte sich diese Abweichung dadurch erklären, dass dem Löwig'schen Salze freies Bromkalium beigemischt war,

welches so leicht bei einem Mangel an Brommagnesium in der Lauge jenem Doppelsalze sich beigesellt.

Bromammonium-Brommagnesium.

Das Salz wurde aus dem Gemisch beider Körper in ähnlicher Weise, wie das soeben beschriebene Bromkalium-Brommagnesium erhalten. In eine concentrirte Lösung von Brommagnesium wurde Bromammonium gebracht, und zwar so, dass wiederum Brommagnesium im Ueberschusse blieb. Das Bromammonium löste sich leicht auf, und wurde nun das Gemisch der Salze über Schwefelsäure zum langsamen Verdunsten gebracht. Trotzdem ein bedeutender Ueberschuss von Brommagnesium vorgesehen war, konnte doch anfangs keine homogene Verbindung, sondern nur ein krystallisirter Körper erhalten werden, welcher zwar Bromammonium in grossen Mengen enthielt, sich jedoch als Gemenge erwies. Erst nach wiederholter Entfernung dieses Produktes wurde ein Salz erhalten, welches der chemischen Zusammensetzung des Karnallits entsprach. Nach verschiedenen sorgfältigen Wiederholungen dieser Versuche wurden stets die gleichen Resultate erzielt.

An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass das Kaliumdoppelsalz, um krystallisiren zu können, noch einen weit grösseren Ueberschuss an Brommagnesium erfordert, wie das Ammoniumdoppelsalz. Also auch hier konnte kein Körper erhalten werden, welcher dem von Löwig dargestellten Doppelsalz entspricht.

Das Salz krystallisirt in Säulen, ist von kühlend bitterem Geschmack und zeigt durchaus dem Kalidoppelsalz verwandte Eigenschaften.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Proc.
2,318	3,1850	58,46
2,063	2,8485	58,75
2,694	3,7160	58,69

Substanz.	Phosphors. Magnes.	Magnes. in Proc.
2,0630	0,5720	5,99
2,1515	0,5910	5,93
1,1955	0,3295	5,95

Substanz.	Platin.	Ammonium in Proc.
1,8210	0,4840	4,83
2,7870	0,7585	4,94
1,9905	0,5120	4,67

Im Mittel:

58,63 % Brom
5,95 „ Magnesium
4,81 „ Ammonium
30,61 „ Wasser aus dem Rest berechnet.

100,00 %

Diese Zahlen führen zu der Verbindung: $MgBr_2 + NH_4Br + 6H_2O$, welche enthält:

Br	61,53 %
Mg	6,15 „
NH_4	4,61 „
H_2O	27,69 „
	99,98 %

Auch hier ist der Verlust an Brom wohl ohne Zweifel in dem Gehalt der schwer von dem Salz zu trennenden Mutterlauge zu suchen.

Jodmagnesium-Jodkalium.

Von dem Verfasser wurde versucht, Verbindungen darzustellen, in denen das Chlor resp. Brom durch Jod ersetzt ist, und auch dieses ist ermöglicht. Die Reihe dieser Körper ist aber schwieriger zu erhalten, sie krystallisiren schwer. Es lassen jedoch die gefundenen Zahlenwerthe keinen Zweifel über die dem Karnallit entsprechende Zusammensetzung aufkommen.

Um das Kaliumdoppelsalz zu erhalten, wurde in der bei Gelegenheit der Darstellung des Bromdoppelsalzes beschriebenen Weise Jodmagnesiumhydrat hergestellt, und ein Gemisch dieses Salzes mit Jodkalium, Jodmagnesium im Ueberschuss, dem Krystallisationsprocess über Schwefelsäure ausgesetzt. Die auf diese Weise erhaltenen krystallinischen Produkte zeigten sich anfangs als Gemenge; nach deren Entfernung krystallisirte das Doppelsalz, und es blieb endlich reines Jodmagnesium zurück, welches sich scharf, schon durch seine Krystallform, von dem Doppelsalz unterscheidet.

Das Jodmagnesium-Jodkalium krystallisirt in Säulen, besitzt einen kühlend bitteren Geschmack, schmilzt in seinem Krystallwasser, löst sich leicht in Wasser und zerfliesst an der Luft.

Die Analyse, welche nach der bekannten Methode ausgeführt wurde (das Kalium wurde als schwefelsaures Kalium bestimmt) ergab folgende Zahlenwerthe:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
1,3755	1,7330	0,2590	68,04	4,07
1,6565	2,082	0,320	67,92	4,17
2,2920	2,877	0,444	67,83	4,18

Substanz.	Schwefels. Kalium.	Kalium in Proc.
1,5445	0,2550	7,40
1,3255	0,2165	7,3

Im Mittel:

67,93 %	Jod
4,14 „	Magnesium
7,35 „	Kalium
20,58 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel: $KJ + MgJ_2 + 6H_2O$, welcher folgende Procente entsprechen:

J	69,02 %
Mg	4,52 „
K	7,06 „
H_2O	19,56 „
	100,16 %

Jodammonium-Jodmagnesium.

Dieses Salz beschliesst die Reihe der von dem Verfasser dargestellten Doppelsalze. Es zeigt die vorausgesetzte Zusammensetzung und lässt sich auch nach der bereits mehrfach erwähnten Methode darstellen.

Ein Gemisch von Jodmagnesiumhydrat und Jodammonium wurde über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die erhaltenen Resultate entsprachen den Voraussetzungen.

Als Anfangsprodukt krystallisirte ein Gemenge von Jodammonium und Jodmagnesium mit überschüssigem Jod-

ammonium, nach dessen Entfernung das Doppelsalz in gut ausgebildeten Krystallen und endlich das freie Jodmagnesiumhydrat. Leicht lässt sich beobachten, wann die letzten Reste des Jodammoniums sich mit Jodmagnesium zum Doppelsalz vereinigt haben. Das in der Lauge vorhandene Doppelsalz lässt das Jodmagnesium nur sehr langsam zur Krystallisation gelangen. Erst nach Entfernung des Doppelsalzes überzieht sich die Mutterlauge sehr schnell mit einer Krystallhaut, unter welcher die Krystallisation des Jodmagnesiumhydrats dann mit grosser Schnelligkeit vor sich geht. Das erhaltene Doppelsalz krystallisirt in Prismen, ist von bitterem Geschmack, zerfliesst an der Luft, schmilzt in Krystallwasser.

Analyse:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
0,8695	1,1285	0,1775	70,18	4,41
1,3180	1,7030	0,2800	69,82	4,59
1,8245	2,3590	0,3890	69,87	4,06

Im Mittel:

69,95 %	Jod
4,35 „	Magnesium
3,39 „	Ammonium (berechnet)
22,31 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlen führen zu der Verbindung: $NH_4J + MgJ_2 + 6H_2O$, welche enthält:

J	71,75 %
Mg	4,52 „
NH_4	3,39 „
H_2O	20,33 „
	99,99 %

Durch die Analyse konnte das Ammonium nicht direct bestimmt werden, weil bei einer Fällung mit Platin sich Jodplatin ausscheidet.

Der Verfasser glaubte um so mehr von einer directen Bestimmung absehen zu können, als die gefundenen Zahlenwerthe auf das Bestimmteste eine Zusammensetzung erkennen lassen, welche sich so oft wiederholt hat und der atomisti-

schen Zusammensetzung des in der Natur vorkommenden Karnallits entspricht.

Die drei Halogensalze des Magnesiums, welche in ihrem Grundcharakter so hervorstechende Analogien zeigen, geben zugleich ein recht anschauliches Bild des verschiedenen Verhaltens der Halogene in ihren Verbindungen, zeigen die Abweichungen, welche durch die verschieden grosse Affinität der Halogene zu metallischen Radicalen bedingt sind. Es zeigt sich diese Gesetzmässigkeit nicht allein bei den einfachen Verbindungen, sondern auch bei den Hydraten und Doppelsalzen.

Was zunächst die einfachen Körper betrifft, so sind alle drei ziemlich schwer schmelzbar, und bilden nach dem Erstarren blättrige Krystallaggregate, welche in frischem Zustande täuschend ähnlich unter einander sind. Auch ihr Verhalten zu Wasser ist das gleiche; aber verschieden ihr Verhalten an der Luft und bei erhöhter Temperatur. Das Chlorid zersetzt sich nur langsam selbst in der Schmelzhitze, wogegen das Bromid schon bei seinem Schmelzpunkt Brom gegen Sauerstoff austauscht, und das Jodid äusserst leicht eine Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur erfährt. Die geringen Mengen Sauerstoff, welche letzteres Präparat in zugeschmolzenen Röhren umgeben, färben dasselbe oberflächlich braun. Die Hydrate haben denselben Grundcharakter,

Alle die Doppelsalze entstehen in der gleichen Weise, scheiden rein sich in gleicher Art nur dann ab, wenn das Magnesiumsalz namhaft vorwaltet.

Auch hier tritt die Zersetzlichkeit durch den Sauerstoff der Luft, der sich bei fabrikmässiger Verarbeitung der Stassfurter Salze durch Bräunung der Bromsalzlaugen ankündigt, ganz entschieden hervor.

Der Nachweis der Existenz des beschriebenen Bromdoppelsalzes dürfte es wahrscheinlich erscheinen lassen, dass dieses dem Karnallit analog zusammengesetzte Salz, der Träger des Broms in dem mächtigen Stassfurter Abraumsalzlager ist, welches ja das Material für die zur Grossindustrie ausgebildete Bromgewinnung jenes Fabrikdistrictes abgiebt.

Ueber die Constitution der basischen Salze, des Brom- und Jodmagnesiums, sowie über die bei dieser Gelegenheit erhaltenen gelbgrün und braun gefärbten Körper (unterbromigsaure resp. unterjodigsaure Magnesia) behält sich der Verfasser weitere Mittheilungen vor.

Die Gelegenheit zur Ausführung dieser Untersuchung gewährte mir Herr Professor Dr. R. Weber, wofür ich mich zu besonderem Dank verpflichtet fühle.